



Instrucciones generales



- Utiliza únicamente el bolígrafo y tu calculadora no programable.
- Este examen teórico contiene **63 páginas**, sin incluir las instrucciones generales.
- Este examen tiene **9 problemas**.
- Dispones de **5 horas** para resolver el examen.
- **Comience** solo cuando le den la instrucción de **comenzar**.
- Todos los resultados deben ser escritos con tinta en los recuadros apropiados en las áreas designadas **en las hojas de respuestas**. Usa el reverso de las hojas del examen si necesita papel de borrador. Recuerda que las respuestas escritas fuera de los cuadros de respuesta no se calificarán.
- Escribe tus cálculos en los cuadros apropiados cuando sea necesario. Se dará puntuación completa por las respuestas correctas sólo cuando se muestren todos los cálculos.
- El supervisor te avisará cuando falten **30 minutos** para finalizar el examen.
- **Debes** parar de responder cuando escuches la instrucción de finalización del examen. Si no dejas de escribir, se anulará tu examen.
- La versión oficial en inglés de este examen está disponible, la puedes solicitar sólo para aclarar dudas.
- No está permitido abandonar su lugar de trabajo sin permiso. Si necesita ayuda (calculadora dañada, requiere ir al baño, etc.), levante la mano y espere hasta que llegue el supervisor.

Confíen en ustedes como nosotros lo hacemos. Éxito

Theory IChO 2020



GO-2

Spanish Venezuela (Venezuela)

Problemas e información sobre la evaluación

Problema	Título	Puntaje Total	% del Puntaje Total
1	Dos bellezas de Turquía: el gato Van y el gato Ankara	24	8
2	Un Cuento de un Reactivo Intermediario	77	10
3	(±)-Coerulescina	51	8
4	¡La simetría importa!	66	10
5	Konya, Zanahorias, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Inmune, Visión	100	14
6	La termodinámica a través de un viaje interestelar	80	12
7	Ftalocianinas	85	12
8	Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno	58	14
9	Cuantificación de iones metálicos pesados	100	12
	TOTAL	641	100

Theory IChO 2020



G0-3

Spanish Venezuela (Venezuela)

Autores

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Constantes físicas y ecuaciones

Número de Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
Constante universal de los gases	$R = 8,3145 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Velocidad de la luz	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{Js}$
Constante de Faraday	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
Masa del electrón	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{kg}$
Presión estándar	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$P_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Cero de la escala Celsius	273,15 K
1 picometro (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometro (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Carga del electrón	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ecuación de los gases ideales	$PV = nRT$



Ecuaciones y constantes físicas

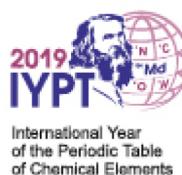
Entalpía	$H = U + PV$
Energía libre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Cambio de entropía	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, donde q_{rev} es el calor para el proceso reversible
Cambio de entropía	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (para la expansión isotérmica de un gas ideal)
Ecuación de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energía del fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Leyes de velocidad integradas	
Orden cero	$[A] = [A]_0 - kt$
Primer orden	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Segundo orden	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Ecuación de Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Ecuación lineal de una curva de calibración	$y = mx + n$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \epsilon lc$



Tabla Periódica de los Elementos Químicos

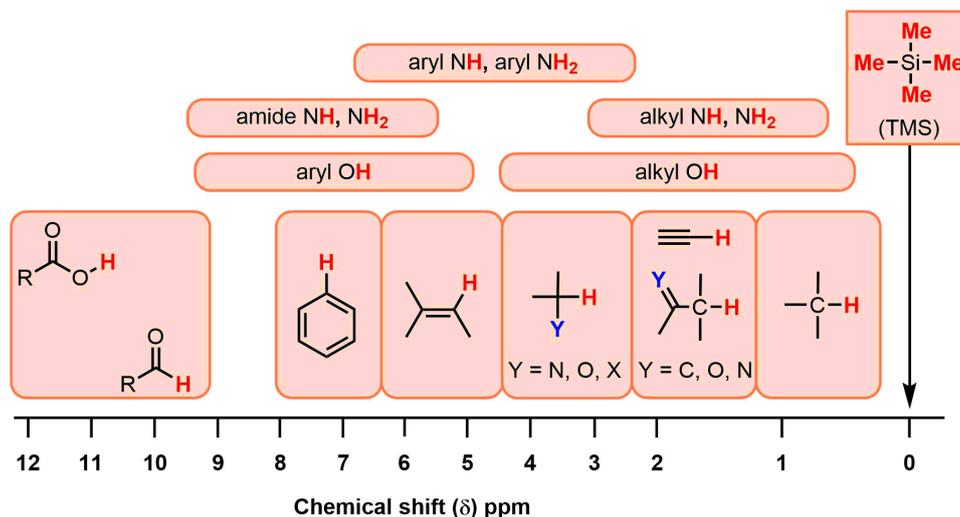
1																	18
1 H 1.008	2	atomic number Symbol atomic weight										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

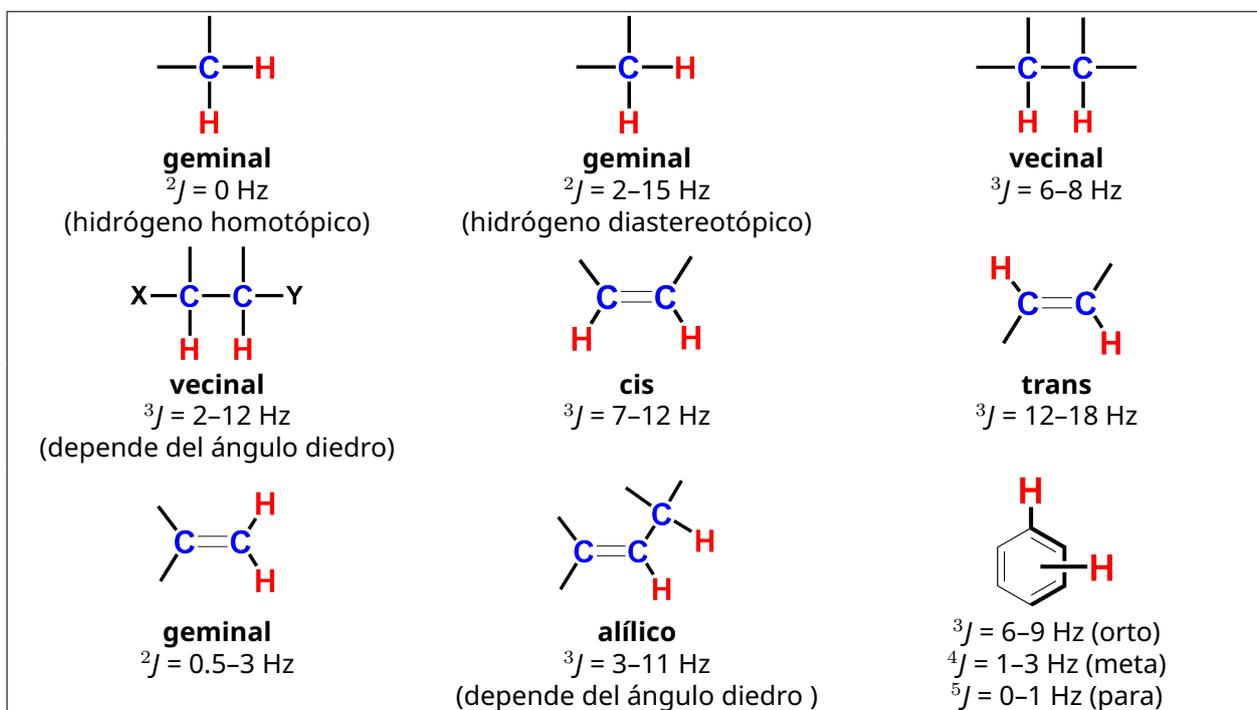




Desplazamiento Químico de



Constantes típicas de acoplamiento





Desplazamiento Químico de

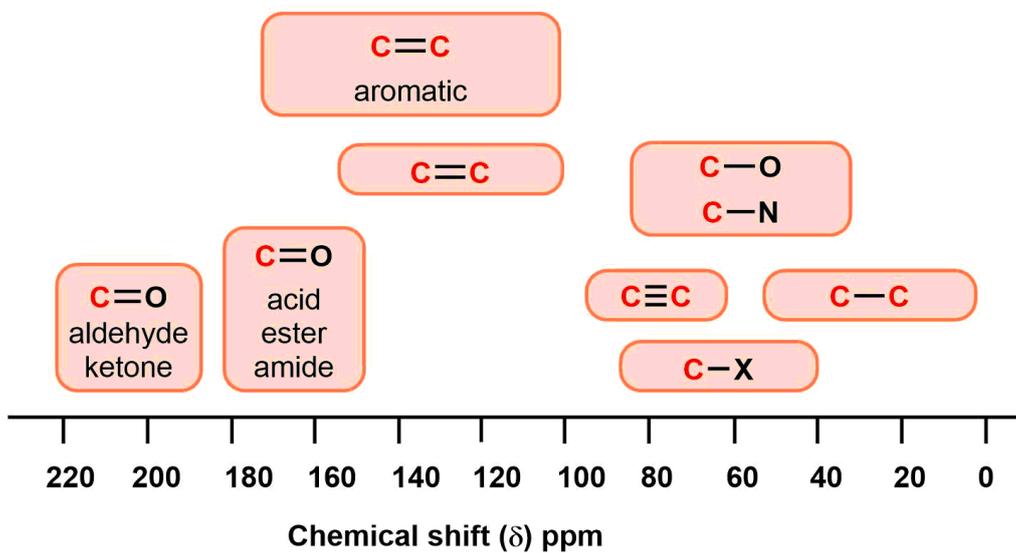




Tabla de Frecuencias de absorción de IR

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm ⁻¹)	Intensity
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700-3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150-1050	strong
Alcano			
C-H	stretch	3000-2850	strong
	bending	1480-1350	variable
Alqueno			
=C-H	stretch	3100-3010	medium
	bending	1000-675	strong
C=C	stretch	1680-1620	variable
Halogenuro de alquilo			
C-F	stretch	1400-1000	strong
C-Cl	stretch	800-600	strong
C-Br	stretch	600-500	strong
C-I	stretch	500	strong
Alquino			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
C≡C	stretch	2260-2100	variable, not present in symmetrical alkynes



Tabla de Frecuencias de absorción de IR

Amina			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatico			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Carbonilo			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Acido			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehido			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amida			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	

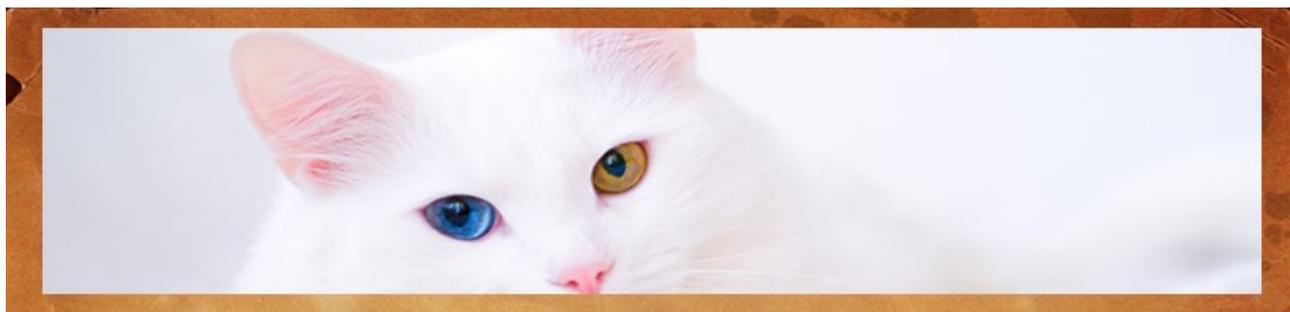


Tabla de Frecuencias de absorción de IR

Anhidrido			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Cetona			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700-1680	strong
Eter			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrilo			
C \equiv N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



Dos bellezas de Turquía: el gato Van y el gato Ankara



Los gatos más hermosos, son el gato Van, que es una especie pura que vive solo en la cuenca del lago Van. La otra especie endémica es el gato Ankara, conocidos como gatos de Angora. Su característica más importante es que los colores de sus ojos son diferentes.

Van cat

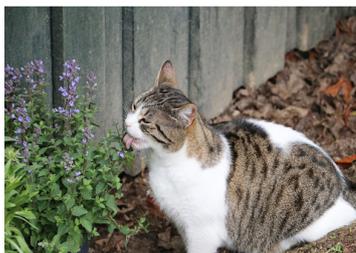


Ankara cat

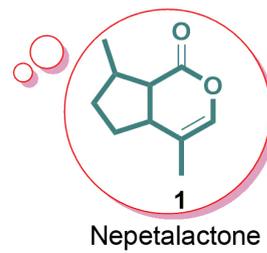
*Nepeta cataria* (catnip)

Al igual que las personas, los gatos a veces pueden estar estresados y enojados. Así como la melatonina alegra a las personas, el estrés de los gatos puede reducirse y pueden alegrarse gracias a un producto natural. La Nepetalactona es un compuesto orgánico aislado de la hierba gatera (*Nepeta cataria*), que actúa como un atractor de gatos. La Nepetalactona es un compuesto monoterpenoide bicíclico, de diez carbonos derivado del isopreno, con dos anillos fusionados: un ciclopentano y una lactona.

Cat eating catnip in the garden

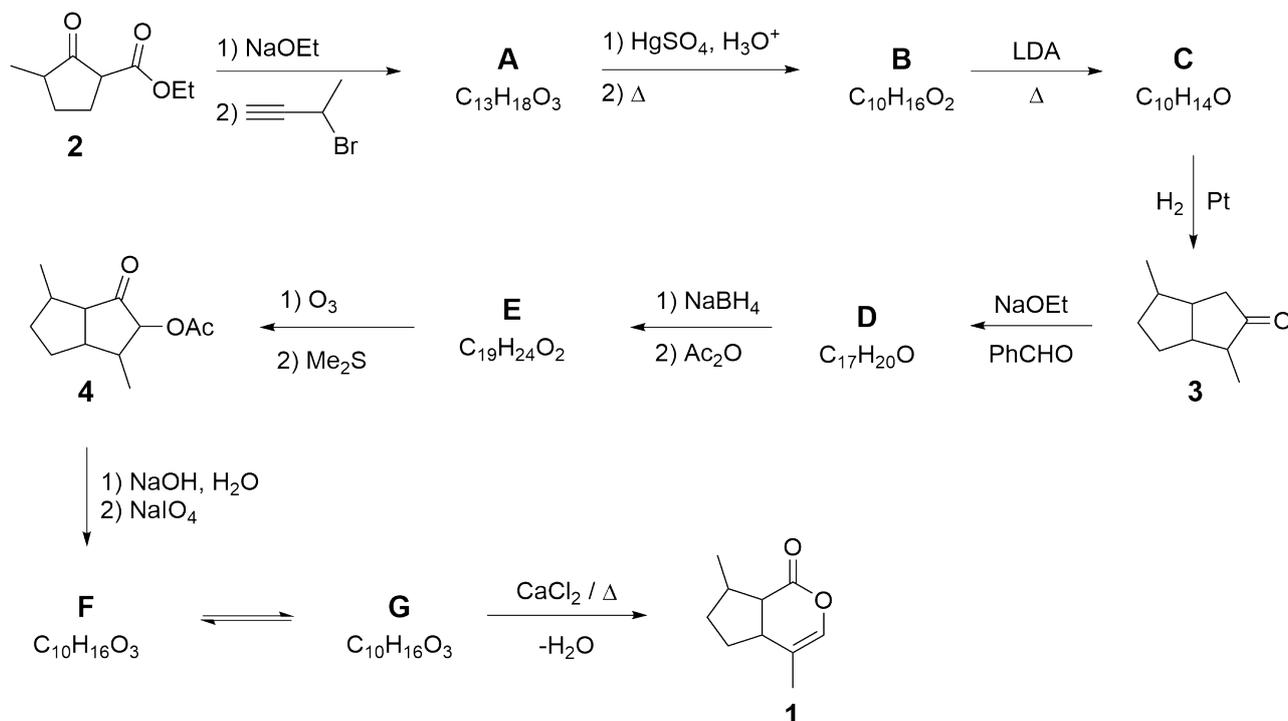


Cat's dream





Síntesis total de nepetalactona:



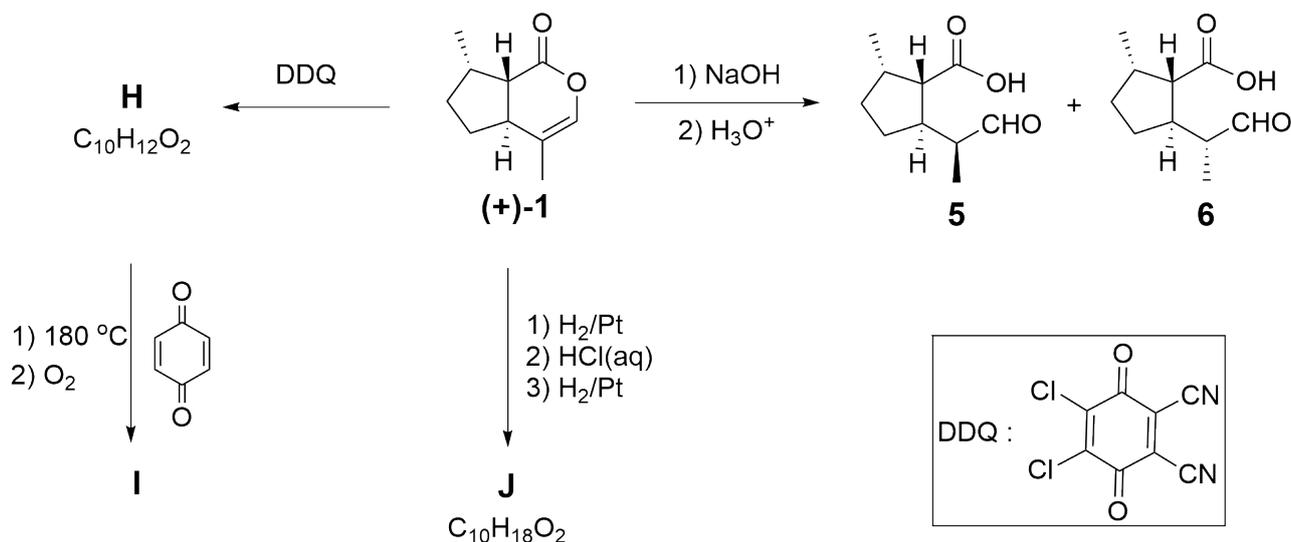
1.1 El esquema anterior describe la síntesis total de nepetalactona. Dibuja las estructuras de **A-G**, sin detalles estereoquímicos. 14.0pt

Consejos:

- El compuesto **A** tiene una banda fuerte y ancha a 3300 cm^{-1} en el espectro IR.
- **A**, **B** y **F** son monocíclicos, mientras que **C**, **D**, **E** y **G** son compuestos bicíclicos.
- **F** tiene un doblete a 9,8 ppm en el Espectro $RMNH^1$.



Reacciones de la nepetalactona:



El esquema anterior incluye algunas reacciones de uno de los isómeros de nepetalactona **1** enantioméricamente puro. Tres de los productos de reacción, **5**, **6** y **J**, se usan como repelentes de insectos en la industria.

- 1.2** Para la relación entre **5** y **6**, ¿Cuál de las siguientes afirmación(es) es (son) verdadera(s)? En la hoja de respuestas, **marca** la(s) casilla de la (s) respuesta (s) correcta (s) 4.0pt

La reacción de **1** con DDQ da el compuesto **H**, altamente conjugado. Además, la reacción térmica del compuesto **H** con *p*-quinona da **I** con una masa molar de 226,28 g / mol.

- 1.3** Dibuja las estructuras de **H**, **I** y **J** indicando estereoquímica. 6.0pt

- Durante la formación de **I**, se producen reacciones pericíclicas secuenciales y una reacción de oxidación (debido a la presencia de O_2), y se forma un gas, muy conocido, durante la reacción.
- **J** tiene una banda fuerte y muy ancha entre 3300 y 2500 cm^{-1} en el espectro IR.



Dos bellezas de Turquía: el gato Van y el gato Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiómeros
- Diastereoisómeros
- Idénticos
- Estereoisómeros

1.3 (6.0 pt)

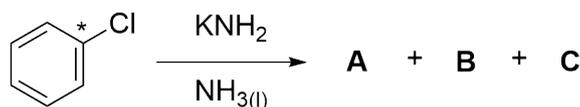
H	I
J	



Un Cuento de un Reactivo Intermediario

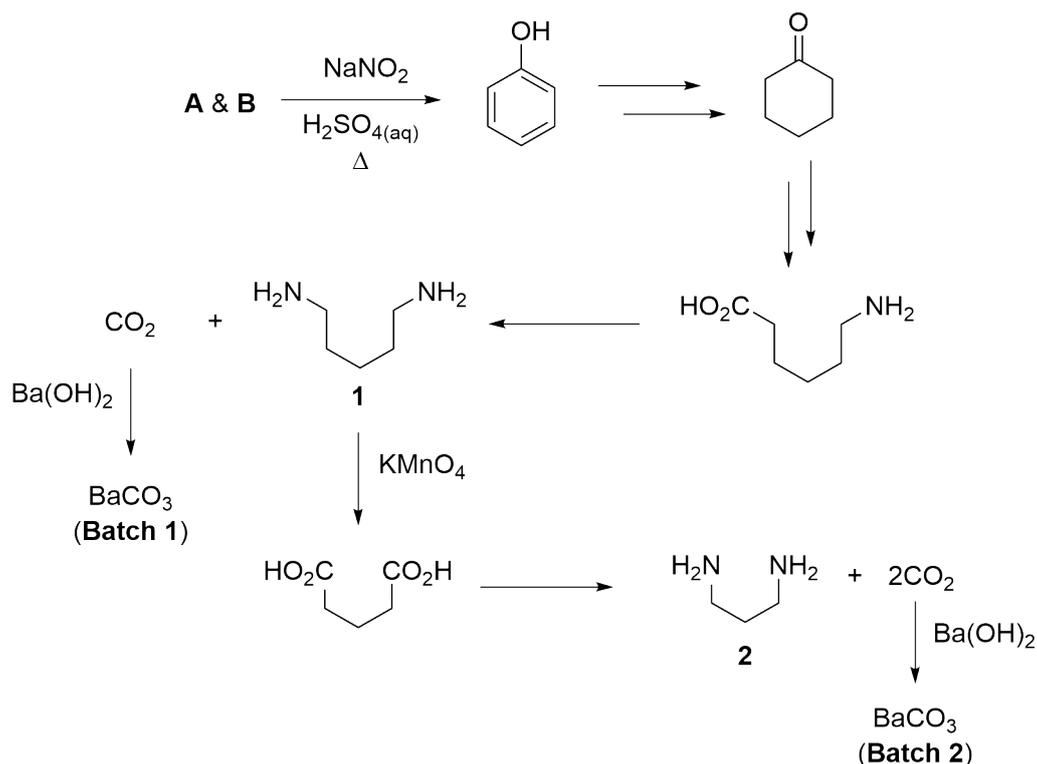
Los arinos constituyen una clase especial de reactivos intermediarios. La primera evidencia experimental de la estructura de un arino (bencino) se demostró en 1953 a través de los elegantes experimentos de marcación de John D. Roberts y colaboradores.

En uno de estos experimentos, el clorobenceno, cuyo carbono en la posición 1 estaba marcado con ^{14}C radiactivo, se hizo reaccionar con KNH_2 en NH_3 líquido para dar cantidades casi iguales de isómeros isotópicos **A** y **B** junto con la sal inorgánica **C**. Esta reacción se realiza a través de la formación del bencinointermediario bencino **D**.



- 2.1** **Dibuja** las estructuras de **A**, **B** y **D**, y **proporciona** la fórmula de **C**. **Indica**, cuando corresponda, la (s) posición (es) del (los) carbono(s) marcado(s) ^{14}C con un asterisco (*).

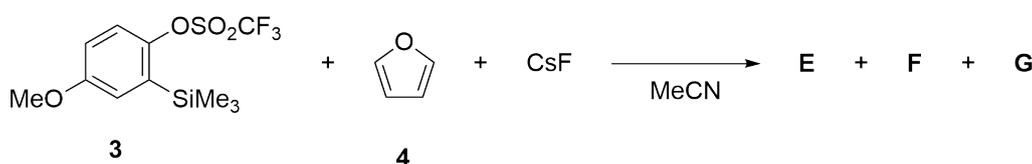
El análisis de los productos marcados con ^{14}C se logró mediante experimentos de degradación (los carbonos marcados con ^{14}C no se muestran en las estructuras). Se examinó la radioactividad de los productos intermedios y finales.





2.2 En la hoja de respuestas, **marca** en las casillas apropiadas, los intermediarios y productos finales que esperas puedan mostrar radioactividad. 9.0pt

Con el objetivo de facilitar la formación de bencinos, Kobayashi y colaboradores desarrollaron un protocolo de generación de bencinos inducidos por fluoruro. Usando este método, el derivado de benceno **3** se hace reaccionar con furano (**4**) en presencia de CsF, lo que resulta en la formación de **E**, **F**, y **G**.



- El análisis de la combustión de **E** reveló el siguiente contenido de átomos: 75,8% de carbono, 5,8% de hidrógeno y 18,4% de oxígeno.
- **E** no tiene un protón que sea intercambiable con D₂O en espectroscopía de RMNH¹.
- **F** es un compuesto iónico.

2.3 **Determina** las estructuras de **E**, **F** y **G** (sin detalles estereoquímicos). 8.0pt

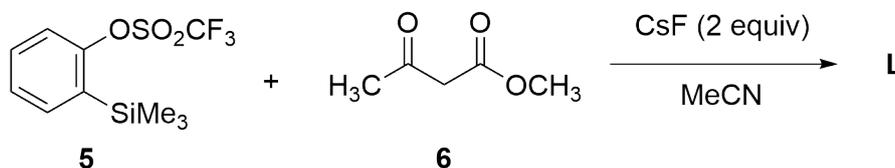
En ausencia de un nucleófilo o un agente atrapador, los bencinos pueden sufrir una ciclodimerización de tipo [2+2] o reacciones de ciclotrimerización de tipo [2+2+2] en condiciones adecuadas. El derivado bencino que se obtiene cuando **3** se trata con un equivalente de CsF en MeCN puede dar, en principio, cuatro productos diferentes de dimerización y trimerización (**H-K**).

- **H** tiene dos planos de simetría.
- **I** se espera que tenga 21 señales en su espectro de RMNC¹³
- Tanto **I** como **J** exhiben un valor *m/z* de 318,1 en sus espectros de masas.

2.4 **Determina** las estructuras de **H-K** 16pt

Cuando **5** reacciona con el β-cetoéster **6** en presencia de 2 equivalentes de CsF a 80 ° C, se obtiene **L** como producto mayoritario. los espectros de RMNH¹ y los de RMNC¹³ para **L**, hechos en CDCl₃, se encuentran a continuación:

- RMNH¹: δ 7,79 (dd, *J* = 7,6; 1,5 Hz; 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- RMNC¹³: δ 201,3; 172,0; 137,1; 134,4; 132,8; 132,1; 130,1; 127,5; 51,9; 40,2; 28,8 ppm.





2.5 **Determinar** la estructura de **L**.

5.0pt

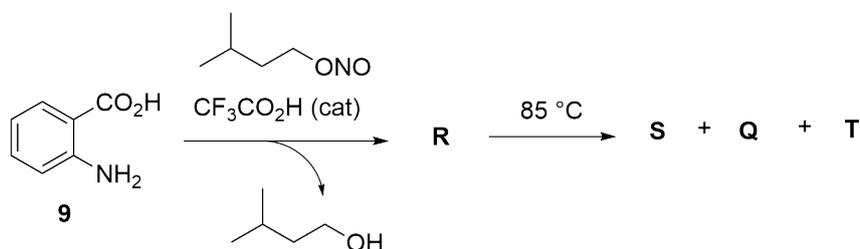
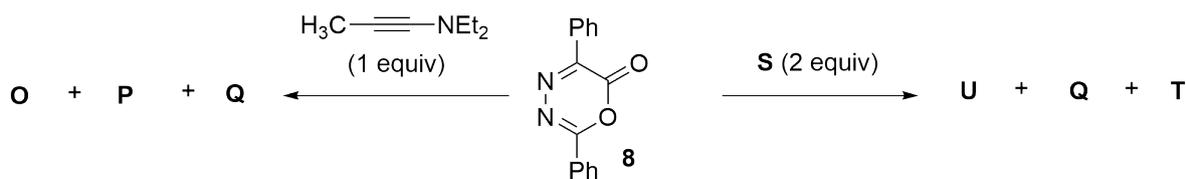
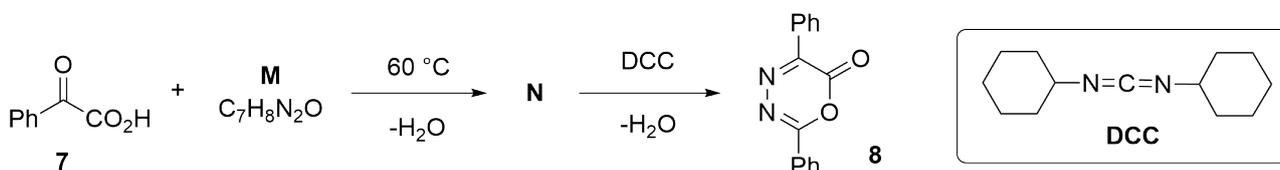
2.6 En la reacción que se muestra en la parte **2.5**, ¿Cuál (es) de la(s) afirmación(es) que está(n) en la hoja de respuestas, describe(n) la función del CsF?

4.0pt

- Los valores de pK_a de HF y β -cetoéster **6** en dimetilsulfóxido (DMSO) son aproximadamente 15 y 14, respectivamente.

Se demostró que el derivado de Diazapirona **8** es un reactivo útil para la construcción de una variedad de estructuras cíclicas. Su preparación a partir de ácido fenilgloxílico (**7**) y su uso en dos reacciones diferentes se describen a continuación.

- **Q** y **T** son gases en condiciones ambientales.
- **O** y **P** son isómeros constitucionales.
- **Q** no tiene ninguna señal en su espectro IR.
- Al calentar 1 mol de **R** a 85 °C genera 1 mol de producto intermedio reactivo **S**.
- La reacción de **8** con dos equivalentes de **S** da **U**, **Q**, y **T**.



Nota:

equiv = equivalente

cat = catalizador

2.7 **Determina** las estructuras de **M-U**

28.0pt



Un Cuento de un Reactivo Intermediario

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Considerando solo **A**:

- Compuesto 1
- BaCO₃ (Lote 1)
- Compuesto 2
- BaCO₃ (Lote 2)

Considerando solo **B**:

- Compuesto 1
- BaCO₃ (Lote 1)
- Compuesto 2
- BaCO₃ (Lote 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F⁻ hidroliza el grupo trifluorometanosulfonato (O₃SCF₃) sustituyente de **5**.
- F⁻ ataca el -SiMe₃ grupo sustituyente de **5**.
- F⁻ actúa como base para desprotonar a **6**.
- F⁻ actúa como nucleófilo y ataca el grupo éster de **6**.



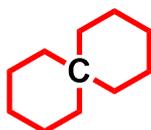
2.7 (28.0 pt)

M	N
O y P	Q
R	S
T	U



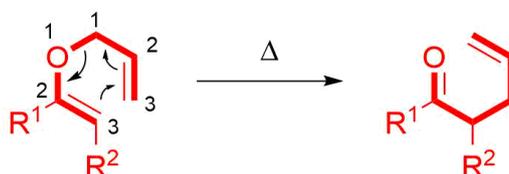
(±)-Coerulescina

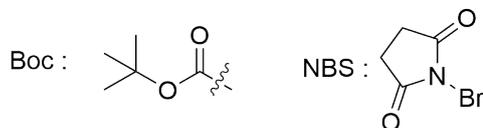
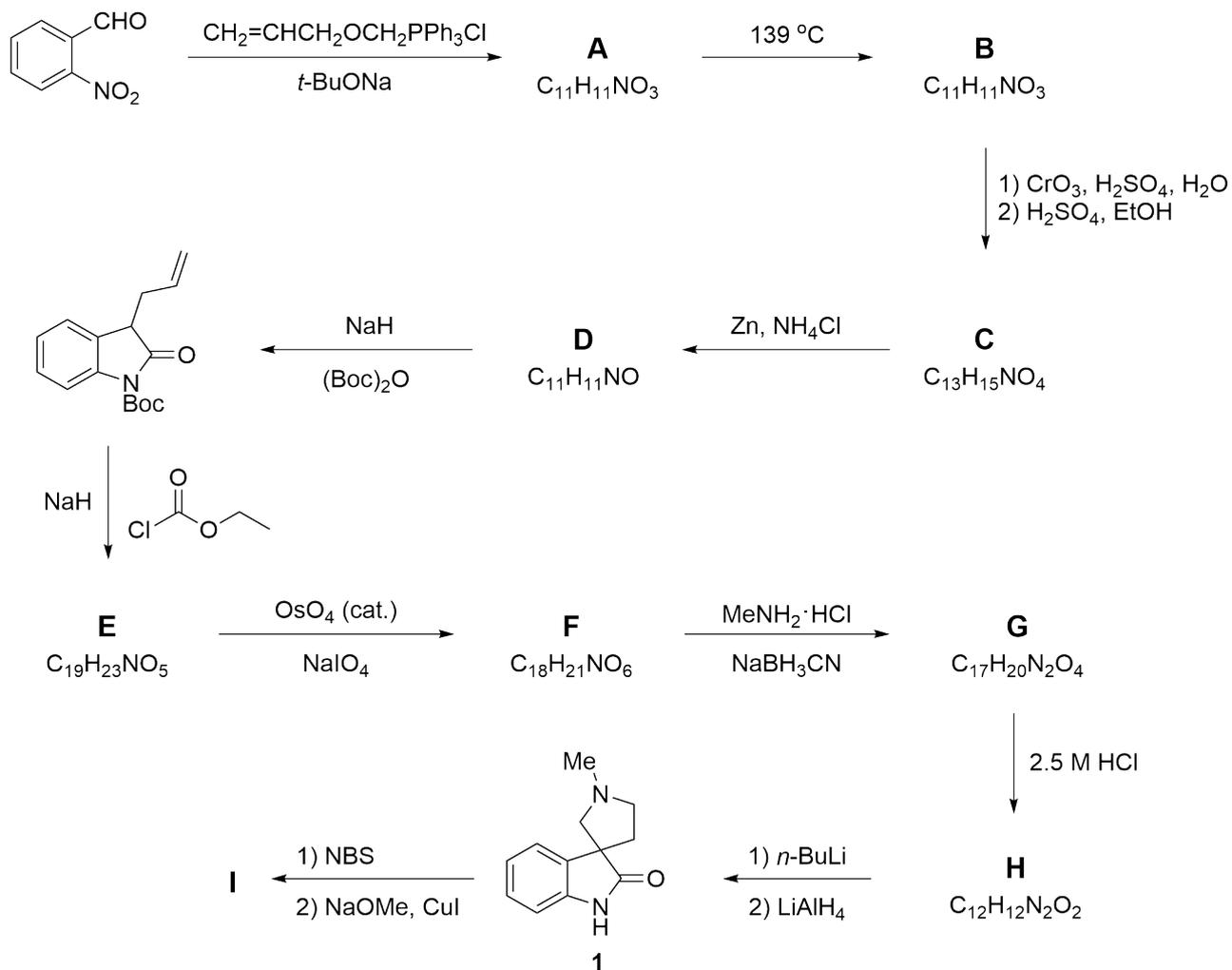
Un espirocompuesto es un compuesto orgánico típico que contiene anillos unidos entre sí por un átomo común (espiroatomo) como el átomo de carbono, en negritas en la figura a continuación. El sistema de anillo de espiro [pirrolidina-3,3'-oxindol] es una estructura incorporada, en varios alcaloides citostáticos y compuestos no naturales. La Coerulescina (**1**) y la horsfilina son los miembros más simples de esta subfamilia que muestran actividad biológica diversa y se pueden sintetizar mediante la ruta que se muestra a continuación.



El Reordenamiento de Claisen, es un reordenamiento sigmatrópico [3,3], que es una potente reacción de formación de enlaces carbono-carbono en la que un alil vinil éter, se convierte térmicamente en un compuesto carbonílico insaturado, como se muestra en el siguiente esquema. Cuando se calienta el compuesto **A**, sufre un reordenamiento de Claisen para dar el compuesto carbonílico **B**.

Para este problema, sus respuestas se pueden dar sin detalles de estereoquímica.







- 3.1 Dibuja las estructuras de **A** y **B**. 8.0pt
- **A** es una mezcla de isómeros *cis/trans* inseparable.
 - **B** tiene absorción IR a 1726 cm^{-1} .

- 3.2 Dibuja las estructuras para **C**, **D**, **E** y **F**. 16.0pt
- **D-F** tienen una estructura bicíclica.

- 3.3 Selecciona el orden correcto de pasos para la transformación de **F** a **G**. 4.0pt

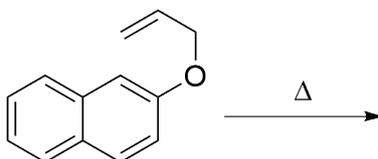
- 3.4 Dibuja las estructuras para **G** y **H** (ambos compuestos espiro). 8.0pt

- 3.5 Dibuja la estructura del intermediario formado por el tratamiento con *n*-BuLi en el paso **H** → **coerulescina (1)**. 5.0pt

La **coerulescina (1)**, tratada con N-bromosuccinimida (NBS), produce el derivado de bromo, que al calentar con metóxido de sodio en presencia de yoduro cuproso da la **horsfilina (I)** con un rendimiento del 60%.

- 3.6 Selecciona la estructura correcta para el compuesto **I** y que sea consistente con los siguientes datos seleccionados de RMN¹H: δ 7,05 (d, $J = 1,4\text{ Hz}$, 1H), 6,78 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 1H), 6,72 (dd, $J = 8,0, 1,4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7 Cuando se calienta el éter alílico del 2-naftol se inicia un reordenamiento sigmatrópico. Escribe la estructura del producto principal aislado de esta reacción. 5.0pt





(±)-Coeruleoscina

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

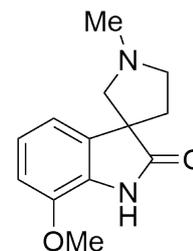
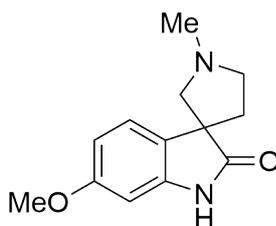
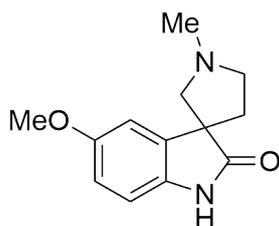
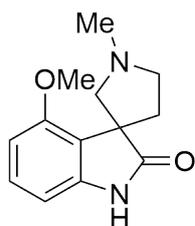
- La formación de la imina, luego la reducción seguida de la amidación
- La amidación, luego la formación de la imina seguida de la reducción
- La reducción, luego la amidación, luego la formación de la imina

3.4 (8.0 pt)

G

H

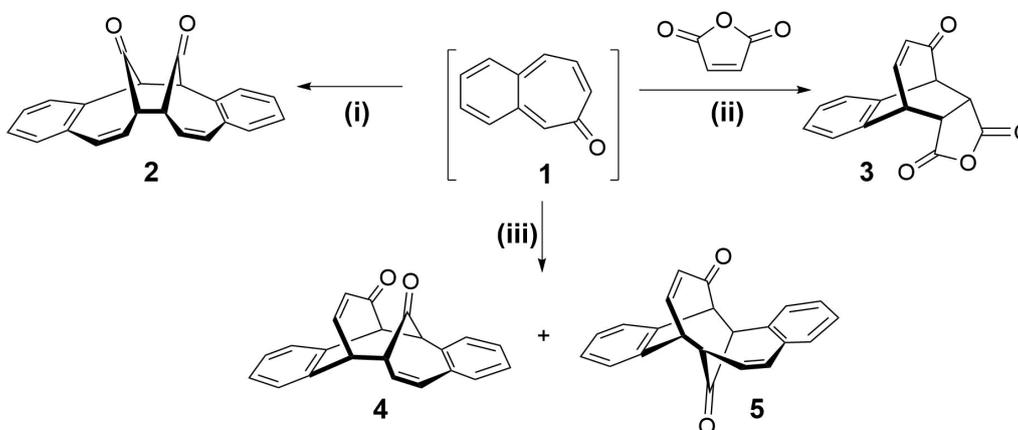
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



¡La simetría importa!

Existen numerosas reacciones en química orgánica que pasan por estados de transición cíclica y se clasifican como reacciones pericíclicas. Las reglas de Woodward-Hoffmann, desarrolladas por Robert B. Woodward y Roald Hoffmann, se utilizan para racionalizar los aspectos estereoquímicos y la energía de activación de las reacciones pericíclicas.



Reglas de Woodward-Hoffmann				
Número de electrones	Reacciones Electro-cíclicas		Cicloadiciones	
	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatoria (con)	Disrotatoria	Desfavorecida	Favorecida
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatoria (dis)	Conrotatoria	Favorecida	Desfavorecida

4.1 Completa la tabla para las reacciones (i) - (iii) o los productos 2-5:

12.0pt

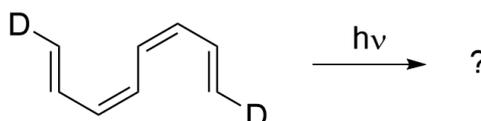
Hay tres posibles isómeros de benzotropona. Aunque se aislaron dos de los isómeros de benzotropona, la 3,4-benzotropona (**1**) no se ha aislado. Su inestabilidad se atribuye a la estructura o-quinoidal de **1** porque no tiene los seis electrones del anillo bencénico.

4.2 Dibuja las estructuras estables de los isómeros de la benzotropona **A** (con 6 señales en su ^{13}C -RMN) y **B** (con 11 señales en su ^{13}C -RMN).

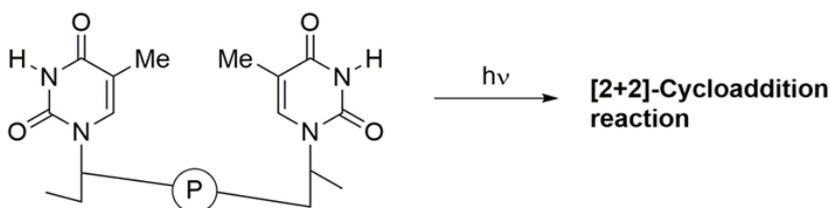
6.0pt



- 4.3 Cuando se hace reaccionar el siguiente tetraeno en condiciones fotoquímicas, se pueden formar productos de tres anillos de tamaños permitidos por simetría, de acuerdo con las reglas de Woodward-Hoffmann. **Marca** en cada fila la respuesta correcta 6.0pt

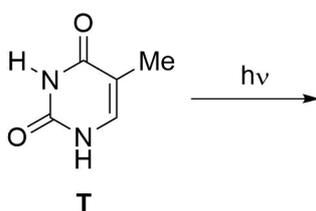


Prof. Dr. Aziz Sancar



El Premio Nobel de Química de 2015 fue otorgado conjuntamente al científico turco Aziz Sancar, al científico sueco Tomas Lindahl y al científico estadounidense Paul Modrich por sus "estudios mecanísticos de la reparación del ADN". Las bases de pirimidina que se encuentran en el ADN pueden sufrir una **reacción de cicloadición** fotoquímica [2+2] (ver la figura anterior) con luz UV que llega a la piel de una persona, causando daño al ADN, lo que en última instancia puede provocar cáncer de piel. La investigación del profesor Aziz Sancar, se centró en el mecanismo de reparación del ADN para este tipo de daño.

La timina (**T**) es una de las nucleobases que puede sufrir una reacción fotoquímica con la luz UV. Supongamos que tenemos una solución de timina libre que fue sometida a radiación UV.

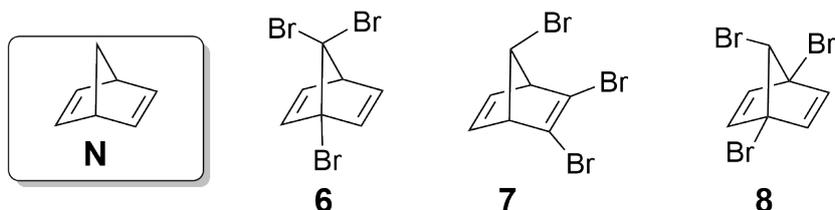


- 4.4 Considerando la estereoquímica, **dibuja** las estructuras de todos los productos posibles de esta reacción entre dos moléculas de timina (**T**) libres. **Encierra** en un círculo el (los) compuesto (s) que es / son quiral (es). Dibujar solo un enantiómero de un par enantiomérico es suficiente. Ten en cuenta que solo los enlaces C = C participan en esta reacción. 16.0pt

En la literatura se conoce una amplia gama de derivados halogenados de norbornadieno (**N**). Tribromo-



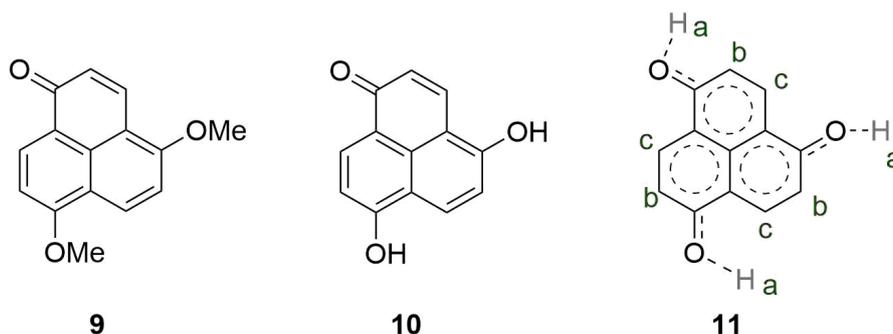
norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) tiene seis isómeros quirales (meso). A continuación se dan tres de estos isómeros (**6**, **7** y **8**).



4.5 ¿Cuántas señales espera de los espectros RMNC¹³ de los isómeros **6**, **7** y **8**? **9.0pt**
Completa los siguientes cuadros.

4.6 **Dibuja** estructuras de los restantes isómeros achirales (meso) tribromo- **9.0pt**
 norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) achirales (meso) (**C**, **D** y **E**) además de los **6-8**, sobre
 las figuras dadas en los cuadros.

El espectro de RMN del éter **9** es complejo. Tiene dos grupos MeO- diferentes, como también lo son todos los átomos de hidrógeno en los anillos. Sin embargo, el difenol **10** tiene un espectro de RMN muy simple y solo hay tres tipos de protones (marcados como a, b y c). La estructura **11** se muestra como un promedio razonable que es responsable de todas las estructuras de resonancia y su simetría .

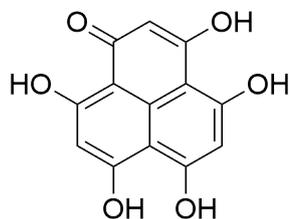


4.7 ¿Cuántas señales espera de los espectros ¹³C y RMNH¹ de **12** y **13**? **8.0pt**

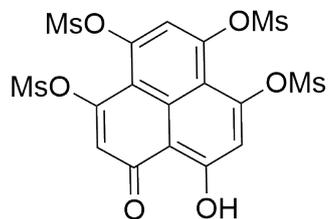


Q4-4

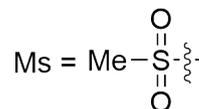
Spanish Venezuela (Venezuela)



12



13





¡La simetría importa!

4.1 (12.0 pt)

Reacción	Producto	Cicloadición[? + ?]	Δ o $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	B



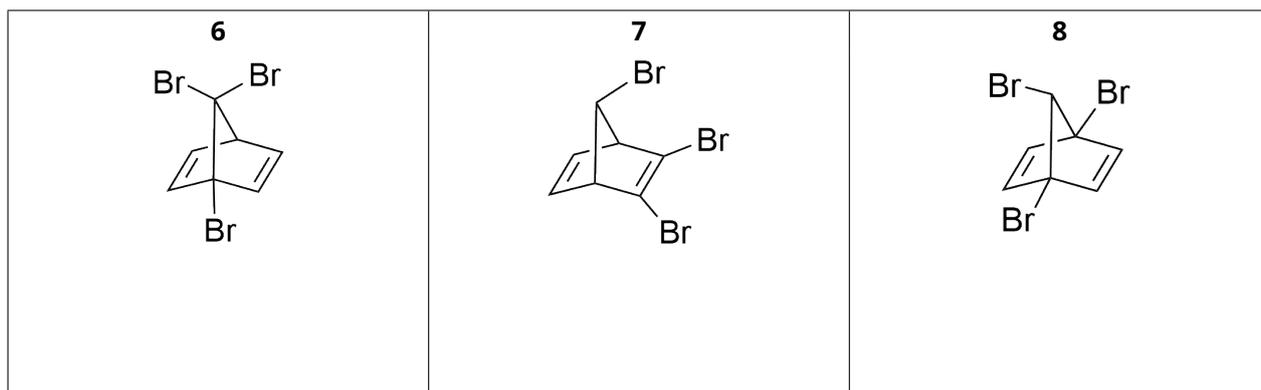
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

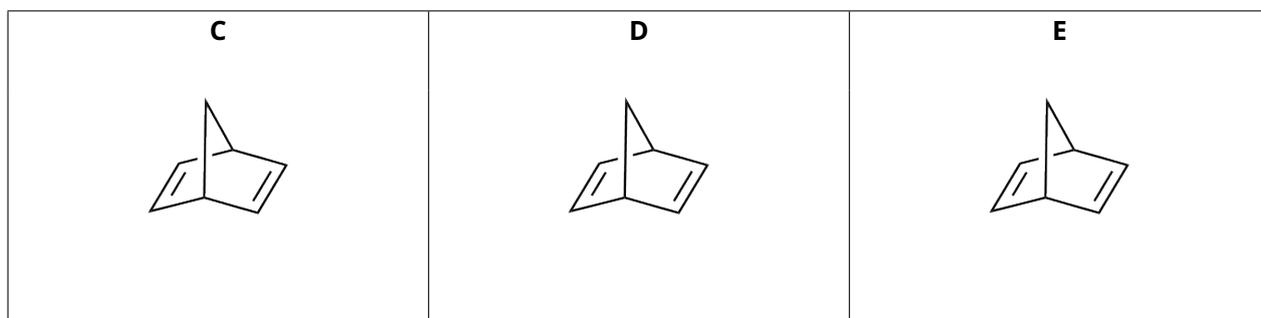
4.4 (16.0 pt)



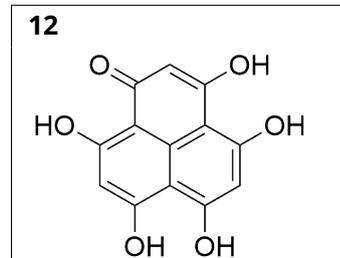
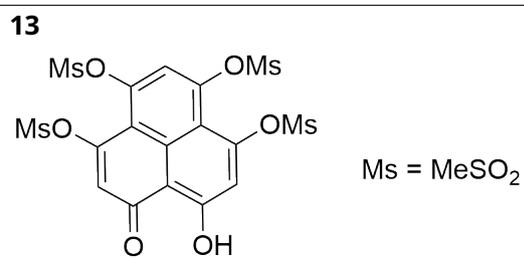
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

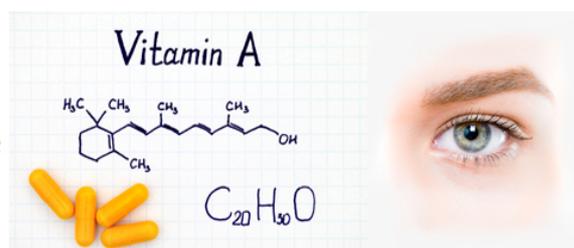


4.7 (8.0 pt)

..... señales en ^{13}C -RMN..... señales en ^1H -RMN..... señales en ^{13}C -RMN..... señales en ^1H -RMN



Konya, Zanahorias, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Inmune, Visión



Mevlana (Rumi) fue un gran poeta y místico Sufí que vivió sus días en Konya en el siglo XIII. La relevancia indirecta que tiene la ciudad de Konya para la química es que la ciudad provee el 65% de la producción de zanahoria del país, de la cual se obtiene una de las vitaminas esenciales (vitamina A).

La zanahoria es una fuente importante de β -caroteno, el cual le da al vegetal su color naranja. Esta molécula es un pigmento rojo-anaranjado que se encuentra naturalmente en plantas y frutas y es un carotenoide provitamina A. Es decir, se convierte en vitamina A, la cual es esencial para el crecimiento y el desarrollo normal, para el sistema inmune y para la visión.

El β -caroteno tiene una cadena de polieno extendida de 22 átomos de carbono. Es un sistema conjugado π , que tiene enlaces alternados simples y dobles. Su longitud de onda de absorción máxima experimental (λ_{max}) es de 455 nm. Puedes suponer que todos los enlaces entre C_1 y C_{22} forman parte del sistema conjugado. Por lo tanto, hay 22 electrones π en la molécula (Figura 1).

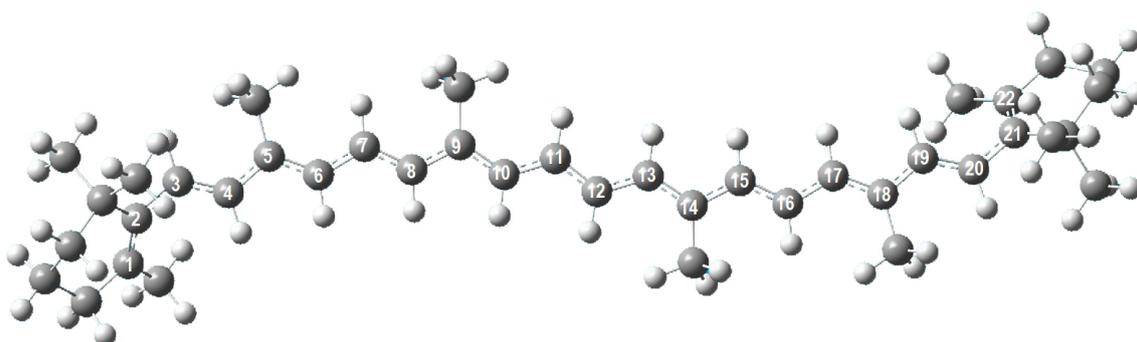


Figura 1. Representación de bola y palo de la estructura del β -caroteno. Las esferas grises y blancas representan los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente. Los átomos de carbono numerados pertenecen al segmento lineal conjugado π de la molécula.

Como aproximación inicial, se puede suponer que los electrones en los orbitales C-2Pz, que son perpendiculares al plano molecular, se mueven a lo largo de la molécula completa, sin interactuar entre sí. Por lo tanto, se comportan como partículas independientes confinadas en una molécula, con movimiento a lo largo del eje x en una sola dimensión. Estas características de los electrones π los hacen idóneos para ser descritos usando el modelo más simple llamado **modelo de una partícula en una caja unidimensional**.



La función de onda y las energías de los niveles cuantizados para un electrón que se mueve en una caja unidimensional con paredes de potencial infinito, se muestran a continuación:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

donde n es el número cuántico, con $n=1,2,3,4,\dots \infty$, y L en la longitud de la caja.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Ec.2})$$

En dos dimensiones, siguiendo con la aproximación de partículas independiente que no interactúan entre sí, la función de onda se expresa como el producto de las funciones de ondas unidimensionales, y la energía se expresa entonces como una suma de las energías unidimensionales. Por lo tanto, los niveles de energía para el modelo de una caja rectangular bidimensional queda de la siguiente manera:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Ec.3})$$

donde n_x y n_y son los números cuánticos y tienen valores enteros positivos. L_x y L_y son las longitudes de la caja en el modelo en 2D (bidimensional). Las longitudes son también números positivos

5.1 Sólo dos de las siguientes oraciones son correctas ¿Cuáles son? Marca en tu hoja de respuesta solo una respuesta que incluya las oraciones correctas. 13.0pt

La molécula de β -caroteno es de color naranja porque:

- i) absorbe en la región visible del espectro electromagnético.
- ii) La transición HOMO \rightarrow LUMO ocurre por absorción de fotones IR.
- iii) el espaciamiento entre los niveles de energía 22 y 23 es igual a la energía de un fotón IR a la longitud de onda naranja.
- iv) absorbe luz verde/azul y transmite luz de roja/amarilla .
- v) absorbe en la región UV-Vis dado que la molécula no tiene un momento dipolar neto.

Aunque es poco realista, supón que el segmento conjugado de la molécula es lineal y que se usa el modelo de una partícula en una caja unidimensional, tal como se muestra en la figura 2. En este caso, la longitud de la caja puede aproximarse como $L=1,40 \times n_C$ (en Å), donde n_C es el número de átomos de carbono en el segmento conjugado.

Usa esta información para responder las preguntas desde la 5.2 hasta la 5.6.

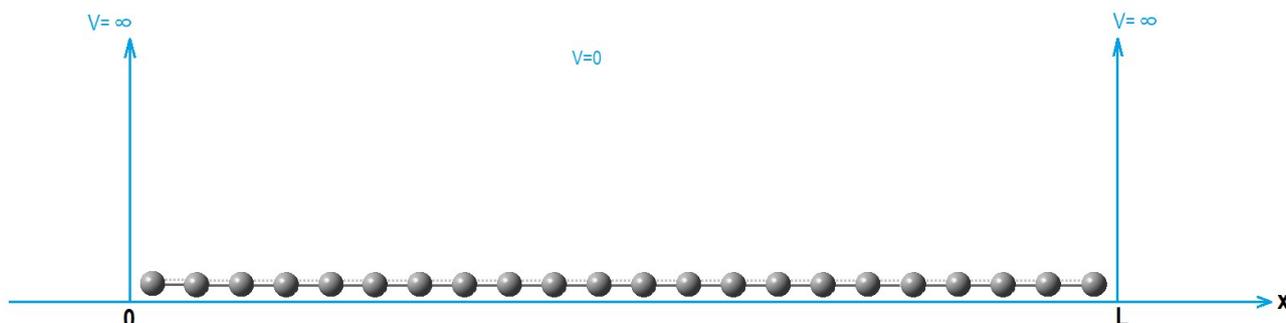


Figura 2. Representación esquemática del segmento lineal conjugado formado por átomos de carbono de β -caroteno en una caja unidimensional de longitud L .



5.2	Calcula las energías (en J) de los dos niveles de energía más bajos	13.0pt
5.3	Dibuja las funciones de onda (trayectoria de la partícula) de los dos niveles de energía más bajos. Coloca el nombre apropiado al eje X del gráfico.	15.0pt
5.4	Dibuja el diagrama de niveles de energía hasta $n=4$. Procura usar el espaciamiento correcto entre niveles.	8.0pt
5.5	¿Cuál es la energía total (en J) de la molécula?	12.0pt
5.6	Calcula la longitud de onda (en nm) a la cual se produce la transición entre el nivel de energía ocupado más alto y el desocupado más bajo.	10.0pt

Usa el modelo de una partícula en una caja bidimensional para responder las preguntas 5.7-5.8.

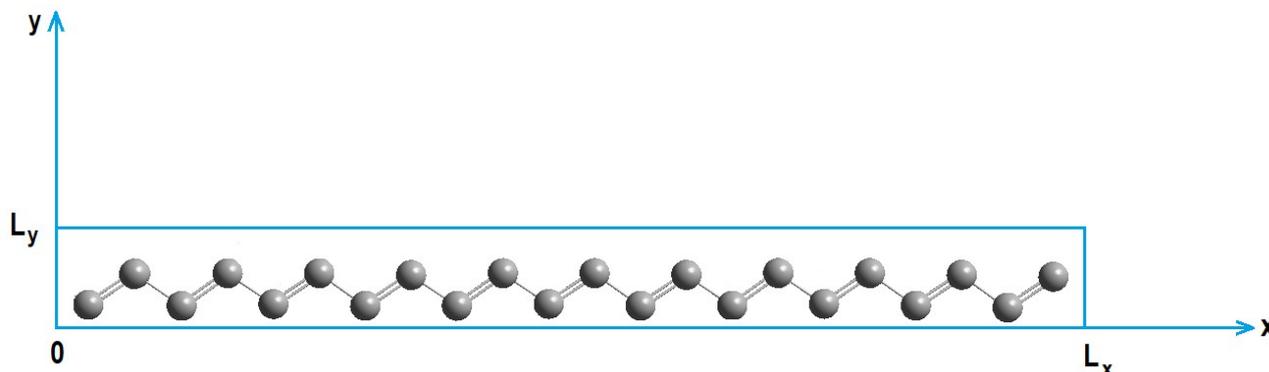


Figura 3. Representación esquemática de los átomos de carbono conjugados de β -caroteno en una caja bidimensional.

Supón que el segmento conjugado está formado por átomos de carbono que son totalmente *trans* entre sí. El movimiento de los electrones π se estudiará ahora para una caja rectangular bidimensional de longitud $L_x=26,0 \text{ \AA}$ y $L_y=3,0 \text{ \AA}$ (Figura 3).

5.7	Calcula la energía (en J) del nivel ocupado más alto y del nivel desocupado más bajo, y la longitud de onda (en nm) a la que se produce la transición entre estos niveles de energía.	17.0pt
5.8	¿Cuál debería ser el valor de L_x (en \AA) para que la molécula absorba luz en el valor experimental $\lambda_{max}=455 \text{ nm}$ si L_y se mantiene constante a $3,0 \text{ \AA}$. (Supón que los números cuánticos para el HOMO y el LUMO son los mismos que obtuviste en la pregunta 5.7).	12.0pt



Konya, Zanahorias, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Inmune, Visión

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i y ii | <input type="checkbox"/> b) i y iii | <input type="checkbox"/> c) i y iv | <input type="checkbox"/> d) i y v |
| <input type="checkbox"/> e) ii y iii | <input type="checkbox"/> f) ii y iv | <input type="checkbox"/> g) ii y v | <input type="checkbox"/> h) iii y iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii y v | <input type="checkbox"/> k) iv y v | | |

5.2 (13.0 pt)

Cálculos:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Cálculos:

5.7 (17.0 pt)

Cálculos:



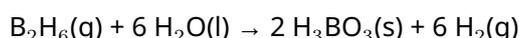
5.8 (12.0 pt)



La termodinámica a través de un viaje interestelar

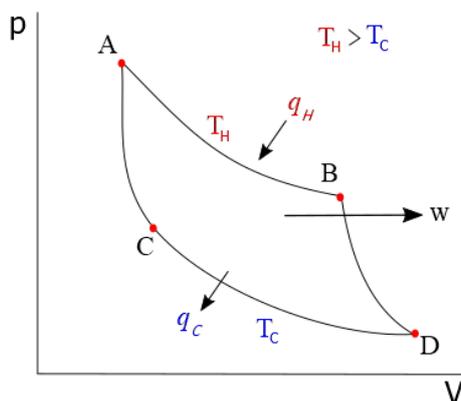
Parte 1

En un universo hipotético, una cantidad desconocida de diborano participa en la siguiente reacción:



Supón que en este universo hipotético, el $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenido de esta reacción se sublimó por completo a 300 K. El calor necesario para la sublimación proviene del trabajo liberado por **un ciclo** de un motor térmico ideal, en el cual un mol de un gas monoatómico perfecto fluye a través del ciclo descrito en el diagrama de presión (p) – volumen (V) mostrado a continuación:

- A → B: expansión isotérmica reversible que recibe 250 J por transferencia de calor (q_H) a una temperatura de 1000 K (T_H) desde una fuente caliente.
- B → D: expansión adiabática reversible.
- D → C: compresión isotérmica reversible a una temperatura de 300 K (T_C) liberando calor (q_C) hacia un reservorio frío.
- C → A; Compresión adiabática reversible.

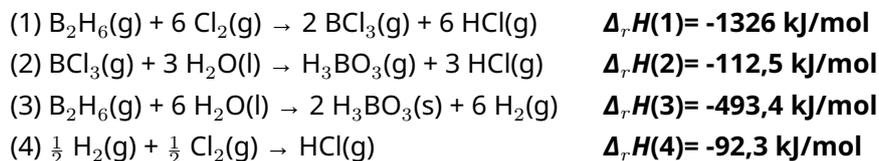


Después que los calores se transfieren, la energía que resta se libera como trabajo (w). Además, q_H y q_C están relacionados con T_C y T_H de la siguiente forma:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

La eficiencia del ciclo se puede calcular como el trabajo liberado por el ciclo (w) dividido entre el calor absorbido por el ciclo (q_H).

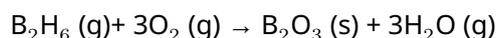
Se te da el cambio en las entalpías de las siguientes reacciones a 300 K.



6.1	Calcula la entalpía molar de la sublimación (en kJ/mol) para el H_3BO_3 a 300 K.	5.0pt
6.2	Calcula $\Delta_r U$ (la energía interna de reacción) en kJ/mol a 300 K para las reacciones (2) y (4), indicadas anteriormente (suponga un comportamiento de gas ideal para cada especie gaseosa en cada reacción)	12.0pt
6.3	Calcula la cantidad de trabajo total producido por un motor térmico ($ w $) en J y la cantidad de calor total liberado al reservorio frío ($ q_C $) en J.	6.0pt
6.4	Calcula la eficiencia del motor térmico descrito anteriormente.	3.0pt
6.5	Calcula el cambio de entropía (ΔS) para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en el motor térmico (en J/K).	6.0pt
6.6	Calcula el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), en J, para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en el motor térmico.	6.0pt
6.7	Calcula la relación de presiones entre el punto A y el punto punto B en el ciclo (presión estándar: 1 bar).	5.0pt
6.8	Calcula la cantidad de $H_2(g)$ (en moles) producida de acuerdo con la reacción dada al comienzo de esta pregunta para un ciclo del motor.	3.0pt

Parte 2

Los viajes interestelares se pueden hacer usando diborano como combustible para cohetes. La combustión del diborano se muestra a continuación:



Se realizaron experimentos para la combustión del diborano en un recipiente cerrado de 100 L a diferentes temperaturas y se registraron las condiciones de equilibrio obtenidas:



	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0,38 mol	0,49 mol
H ₂ O(g)	0,20 mol	0,20 mol

La presión parcial de O₂(g) se estableció a 1 bar y se mantuvo constante en todos los experimentos. Supón que en este universo hipotético es válido lo siguiente: $\Delta_r S^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$ son independientes de la temperatura, la entropía molar estándar (S°) del B₂O₃(s) no cambia con la presión, todas las especies gaseosas se comportan como un gas ideal, y todas las especies permanecen en la misma fase, sin descomposición adicional antes o después de la reacción, a todas las temperaturas. Por lo tanto:

6.9	Calcula K_p (la constante de equilibrio basada en la presión) a 8930 K y 9005 K.	8.0pt
6.10	Calcula $\Delta_r G^\circ$ para la reacción en kJ/mol a 8930 K y 9005 K. (Si no pudiste encontrar K_p , usa $K_p(8930\text{ K})=2$ y $K_p(9005\text{ K})=0,5$)	6.0pt
6.11	Calcula $\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol), $\Delta_r H^\circ$ (en kJ/mol) y $\Delta_r S^\circ$ (J/(mol K)) para la reacción de combustión a 298 K. (Si no pudiste encontrar K_p , usa $K_p(8930\text{ K})=2$, $K_p(9005\text{ K})=0,5$)	6.0pt
6.12	Marca con una equis la respuesta correcta en la tabla, determinando si las reacciones de combustión están favorecidas o no a la T dada a continuación, a presión estándar (1 bar).	8.0pt
6.13	Calcula $\Delta_f H$ (kJ/mol) y S° (kJ/(mol K)) del H ₂ O(g) usando los valores dados en la tabla a continuación. ($\Delta_f H$ = entalpía de formación, S° =entropía estándar) (Si no calculaste $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ para la combustión, usa $\Delta H^\circ=1000$ kJ/mol y $\Delta S^\circ=150$ J/(mol K))	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36,40 kJ/mol	0,23 kJ/(mol K)
O ₂ (g)	0,00 kJ/mol	0,16 kJ/(mol K)
B ₂ O ₃ (s)	-1273 (kJ/mol)	0,05 kJ/(mol K)



La termodinámica a través de un viaje interestelar

6.1 (5.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.2 (12.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.3 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:



6.4 (3.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.5 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.6 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:



6.7 (5.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.8 (3.0 pt)

Coloca tus cálculos:



6.9 (8.0 pt)

Coloca tus cálculos:



6.10 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:

6.11 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:



6.12 (8.0 pt)

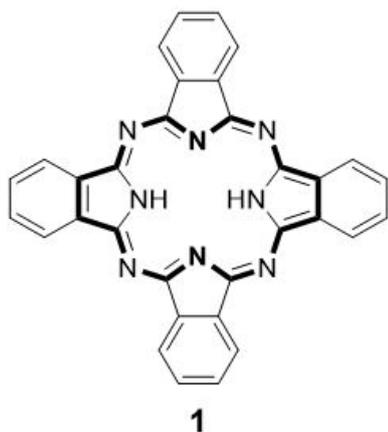
	Favorecida	Desfavorfecida
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Coloca tus cálculos:



Ftalocianina

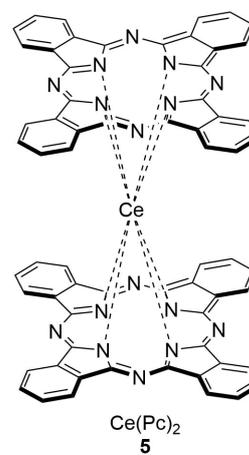
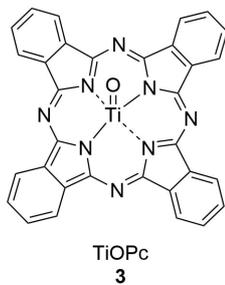
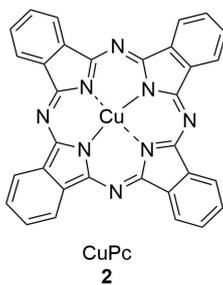


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

El término ftalocianina (PC) tiene su origen en el griego "nafta", que significa aceite de roca, y "cianina", que significa azul oscuro. El científico turco Özer Bekaroğlu puede ser considerado el pionero de la química de la PC en Turquía.

La ftalocianina libre de metales (**1**, H₂Pc) es un compuesto macrocíclico plano de fórmula (C₈H₄N₂)₄H₂

7.1 ¿Cuántos electrones π hay en la molécula H₂Pc, considera solo la región en negritas del compuesto **1** que se muestra arriba? 4.0pt





Las PC que contienen uno o dos iones metálicos se denominan metalo-ftalocianinas (MPcs) y exhiben diferentes geometrías como se observa arriba.

7.2 **Completa** la tabla de la hoja de respuestas indicando el número de coordinación de los iones centrales de **2-5**. 8.0pt

7.3 **Completa** la tabla de la hoja de respuestas indicando el número de oxidación de cada metal (Cu, Ti y Ce) en **2, 3 y 5**. 6.0pt

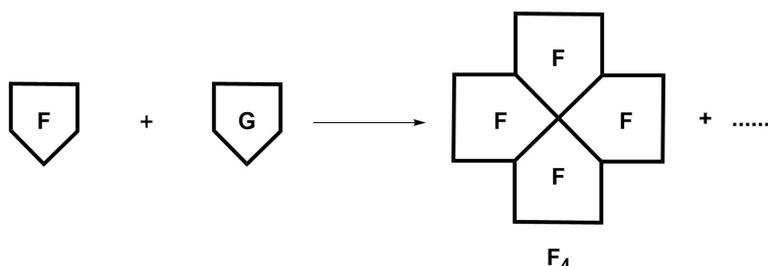
7.4 **Completa** la tabla de la hoja de respuestas indicando la geometría de los compuestos **2-5**. 8.0pt

7.5 **Completa** la tabla de hoja de respuestas indicando las propiedades magnéticas de los compuestos **2-5**. 8.0pt
Use la letra "p" para la propiedad paramagnética y la letra "d" para una propiedad diamagnética.

7.6 **Escribe** la configuración electrónica del estado fundamental del ion silicio (Si) en el compuesto **4**, y **escribe** todos los números cuánticos para los electrones 2p en su estado fundamental. 14.0pt

La ftalocianina libre de metales (**1**, H₂Pc) se forma comúnmente a través de la ciclotetramerización de los ftalonitrilos. Por otro lado, las PC que tienen diferentes sustituyentes se denominan asimétricas, que pueden prepararse mediante la ciclación estadística de dos ftalonitrilos diferentes. Este método no es selectivo y el producto es una mezcla de todos los isómeros posibles.

7.7 **Dibuja** los posibles productos que pueden ocurrir en el método de ciclación estadística usando **F** y **G**. Si hay estereoisómeros identificalos como *cis-* o *trans-*. **F** y **G** representan dos ftalonitrilos simétricos diferentes. Uno de los productos es **F₄** como se indica a continuación. Dibuje otros productos similares a la representación de **F₄**. 19.0pt



Las PC se usan como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (PDT) del cáncer debido a su fuerte absorción en el espectro visible y los altos coeficientes de absorción molar. PDT consta de tres compo-



nentes esenciales: **fotosensibilizador**, luz y oxígeno. Ninguno de estos es tóxico individualmente, pero juntos inician una reacción fotoquímica que resulta en la generación de oxígeno singlete citotóxico ($^1\text{O}_2$) que puede destruir las células cancerosas.

(multiplicidad) $^1\text{O}_2$

La multiplicidad de un nivel de energía se define como $2S+1$. Si los dos giros son paralelos ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, y si los dos giros son antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Dibuja** el diagrama de la molécula orbital (MO) del estado singlete de energía más baja del dióxígeno ($^1\text{O}_2$) y calcula el orden de los enlaces.
¡No hay electrones desapareados en ese estado!

7.9 Si la longitud de onda de la luz necesaria para excitar el oxígeno triplete a oxígeno singlete es 1270 nm, **calcula** la energía (en kJ por mol) necesaria para este proceso de transición.



Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

El número de electrones π en un H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Ion central	Ion cobre	Ion titanio	Ion silicio	Ion Cerio
Número de coordinación				

7.3 (6.0 pt)

Metal en los compuestos	2	3	5
Número de oxidación			

7.4 (8.0 pt)

Geometría	Compuesto
Octaédrico	
Prisma de base cuadrada	
Pirámide de base cuadrada	
Cuadrado plana	



7.7 (19.0 pt)

Productos



7.8 (12.0 pt)

Diagrama de OM

Orden de enlace

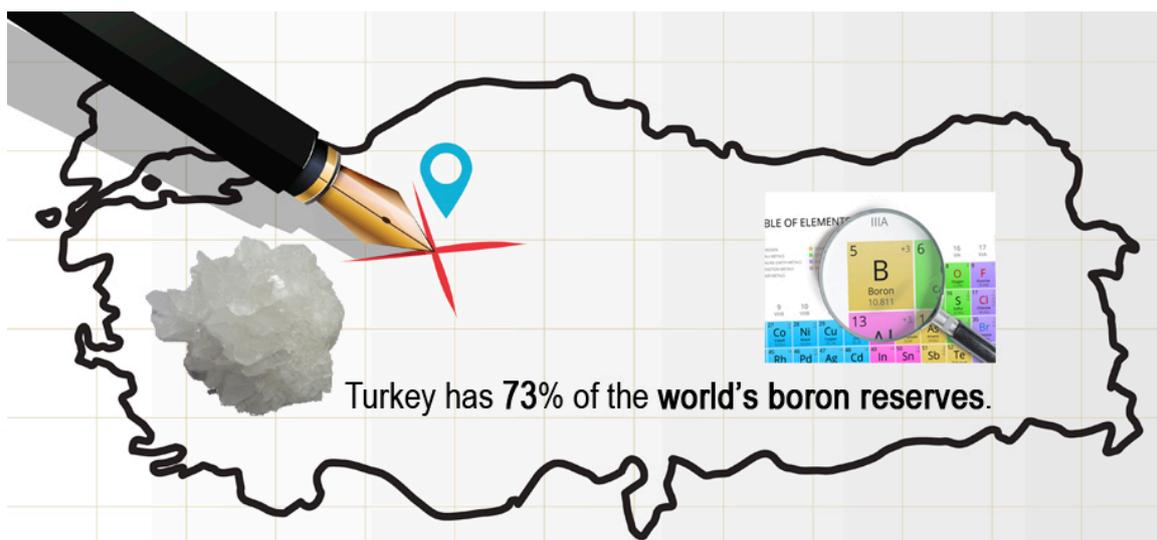
7.9 (6.0 pt)

Muestre sus cálculos

Energía= kJ/mol



Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno



El borohidruro de sodio (NaBH_4) y el borano de amoníaco (BNH_6) son los materiales químicos de almacenamiento de hidrógeno más estudiados. En esta pregunta, se explorará la química del boro y el uso de compuestos de boro como materiales de almacenamiento de hidrógeno.

El bórax ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un mineral de boro producido por la ETI Mining Company en Turquía. El NaBH_4 se puede sintetizar mediante la reducción del bórax anhidro con sodio metálico bajo hidrógeno gaseoso a alta presión en presencia de dióxido de silicio (sílice) a 700°C , es decir, mediante el proceso Bayer. En este proceso, todo el hidrógeno se almacena en NaBH_4 . Por otro lado, se ha demostrado que el borano de amoníaco (BNH_6) puede sintetizarse mediante la reacción de NaBH_4 y sulfato de amonio en tetrahidrofurano seco (THF) a 40°C (**Dato:** la síntesis de BNH_6 se debe realizar en una campana de gases con extractor debido a que se genera un gas inflamable como uno de los subproductos). Mientras que NaBH_4 es un compuesto iónico, el borano de amoníaco es un aducto ácido-base de Lewis.

8.1 **Escribe** la ecuación química balanceada para la síntesis de NaBH_4 a partir de bórax anhidro (sin estados de agregación). 3.0pt

8.2 **Escribe** la ecuación química balanceada para la síntesis de borano de amoníaco a partir de NaBH_4 (sin estados de agregación). 3.0pt

8.3 **Dibuja** las geometrías moleculares de los iones BH_4^- y BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Calcula** el porcentaje en masa (% en m) del contenido de hidrógeno de NaBH_4 y BNH_6 . 4.0pt

El hidrógeno almacenado en ambos compuestos se puede liberar mediante reacciones de hidrólisis en



presencia de un catalizador adecuado a temperatura ambiente. Tras las reacciones de hidrólisis, se liberan 4 y 3 moles de gas H_2 a partir de la hidrólisis de 1 mol de $NaBH_4$ y BNH_6 , respectivamente, junto con el anión metaborato que incluye enlaces B-O.

8.5 **Escribe** las ecuaciones químicas balanceadas para la hidrólisis de $NaBH_4$ y BNH_6 (sin estados de agregación). 4.0pt

Uno de los boratos más simples y estables es el trióxido de diboro (B_2O_3) y se pueden formar de boratos superiores como $B_3O_6^{3-}$ de estructuras cíclicas que contienen enlaces B-O. Dado que B_2O_3 es un compuesto ácido, reacciona fácilmente con agua para producir ácido bórico (H_3BO_3). Por otro lado, la reacción a alta temperatura y presión de B_2O_3 con amoníaco produce nitruro de boro bidimensional, que consiste en láminas planas tipo grafito de átomos alternados de B y N.

8.6 **Escribe** las ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis de ácido bórico y nitruro de boro (sin estados de agregación). 4.0pt

8.7 **Dibuja** las estructuras moleculares del ion $B_3O_6^{3-}$, ácido bórico y una sola lámina bidimensional de nitruro de boro. **Dato:** muestra al menos 10 átomos de B en la estructura de nitruro de boro. 6.0pt

Además, los compuestos B-H, llamados boranos, son una clase importante de compuestos de boro. El borano estable más simple es el diborano (B_2H_6) y muchos de los boranos superiores pueden prepararse mediante la pirólisis del diborano. El diborano puede sintetizarse mediante la metátesis de un haluro de boro y una fuente de hidruro.

8.8 **Escribe** la ecuación química balanceada para la síntesis de diborano a partir de la reacción de BF_3 y $LiBH_4$. **Dato:** ambos productos son compuestos de boro (sin estados de agregación). 3.0pt

8.9 **Dibuja** la geometría de la molécula de diborano. **Dato:** no hay enlace B-B en la molécula. 2.0pt

El BH_3 (borano) es una molécula inestable y altamente reactiva. Por lo tanto, no es posible aislarlo como BH_3 en condiciones normales. Sin embargo, se puede estabilizar a través de su reacción con monóxido de carbono para producir el compuesto carbonilo borano (BH_3CO), que es un aducto de borano. La preparación de BH_3CO juega un papel importante en la exploración de la química de los boranos, ya que indica la existencia probable de la molécula de borano.

8.10 **Dibuja** la estructura de Lewis de la molécula BH_3CO e indica las cargas formales. 3.0pt

8.11 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones se observa en el enlace C-O de una molécula de CO tras la formación del enlace entre BH_3 y CO? Responde en la hoja de respuesta, **marca** la opción correcta 2.0pt

La borazina consiste en unidades B – N cíclicas de enlace simple y doble y átomos de hidrógeno unidos a estos átomos con la fórmula molecular $B_3N_3H_6$ y es isoestructural al benceno. La borazina se puede



sintetizar mediante un procedimiento de dos pasos que incluye la síntesis de derivados de cloro de borazina simétricamente trisustituidos ($B_3N_3H_3Cl_3$) a partir de la reacción del cloruro de amonio y el tricloruro de boro, y luego la reducción de $B_3N_3H_3Cl_3$ con $LiBH_4$ en THF.

8.12 **Escribe** las ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis en dos pasos de borazina a partir de cloruro de amonio en THF (tetrahidrofurano). **Dato:** el THF estabiliza uno de los productos formando el aducto ácido-base de Lewis (sin estados de agregación). 4.0pt

8.13 **Dibuja** las estructuras de la borazina y su derivado de cloro simétricamente trisustituido. 4.0pt

Los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones al permitirles ocurrir por un camino de menor energía. La actividad catalítica de los catalizadores se determina, por lo general, mediante la frecuencia de recambio (TOF), que se calcula dividiendo la cantidad molar del producto en los moles de catalizador activo y el tiempo (TOF = producto en moles / (catalizador en moles x tiempo)). Se llevó a cabo una hidrólisis típica de BNH_6 en 10,0 mL de agua usando BNH_6 100,0 mM y 5,0 mg de catalizador CuPt / C (nanopartículas de aleación CuPt soportadas en carbón que contenía 8,2% en masa de átomos de Pt). Se generaron 67,25 mL de hidrógeno gaseoso en 5 minutos.

8.14 Suponiendo que la reacción catalítica se realiza en condiciones estándar (1 atm y 273,15 K), **calcula** el TOF (min^{-1}) del catalizador CuPt / C **en términos de solo átomos de Pt** en la hidrólisis de BNH_6 y considerando el volumen del gas hidrógeno generado. 4.0pt

Como resultado del análisis detallado de los cristales de una nanopartícula de la aleación de Cu_xPt_y sintetizada (los subíndices indican porcentajes molares de los átomos en la estructura de la aleación), se determinó que la célula unitaria fcc, cúbica centrada en las caras, estaba formada por átomos Pt, y los átomos Pt en la cara de la célula unitaria fcc deben reemplazarse con átomos de Cu para formar la aleación Cu_xPt_y y el desplazamiento de las nanopartículas. De acuerdo con esta información, responda las siguientes preguntas.

8.15 **Determina** la composición de las nanopartículas de aleación encontrando x e y en la composición de aleación Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 **Dibuje** la forma de la celda unitaria de cristal descrita de las nanopartículas de aleación Cu_xPt_y mostrando la ubicación de los átomos en la celda unitaria. 2.0pt

8.17 Otra aleación tiene una composición de Cu_2Pt_1 . Supón que esta aleación también tiene una celda unidad fcc con una longitud de arista de 380 pm, pero los átomos de Cu y Pt se distribuyen aleatoriamente en las posiciones atómicas. **Calcule** la densidad de esta aleación en g / cm^3 . 4.0pt



Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Ácido bórico	Nitruro de boro



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- Se alarga porque hay una retro-donación π de BH_3 a CO.
- Se alarga porque el CO dona electrones del enlace π a BH_3 .
- Ningún cambio o muy poco porque el CO dona sus electrones no enlazantes prioritariamente al BH_3 .
- Se acorta porque el CO dona electrones π^* anti-enlazantes a BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)





Cuantificación de iones metálicos pesados

Para el análisis cuantitativo de iones de metales pesados en los contenedores de aguas residuales de una fábrica, un analista ha seguido los siguientes pasos, a 298 K:

Paso 1) Se tomaron 10 mL de muestras, de cinco partes diferentes de un contenedor de aguas residuales, se mezclaron en un vaso de precipitados de 100 mL y luego con un agitador magnético se agitaron durante 5 minutos.

Paso 2) Se tomó una muestra de 10 mL de la solución del vaso de precipitado de 100 mL y se le añadieron 142 mg de Na_2SO_4 con agitación, luego se transvasó a una celda de tres electrodos, como la de la Figura 1a. En esta celda electroquímica, el alambre de Pt, Ag / AgCl (3 mol/L KCl) y la lámina de Pt sirvieron como electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodos, respectivamente.

Paso 3) Estos electrodos se conectaron a un potenciostato y se aplicó un potencial constante de $-0,50$ V vs Ag / AgCl por 14 minutos tal como se observa en la Figura 1b (línea horizontal). Se considera que 14 min. son suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

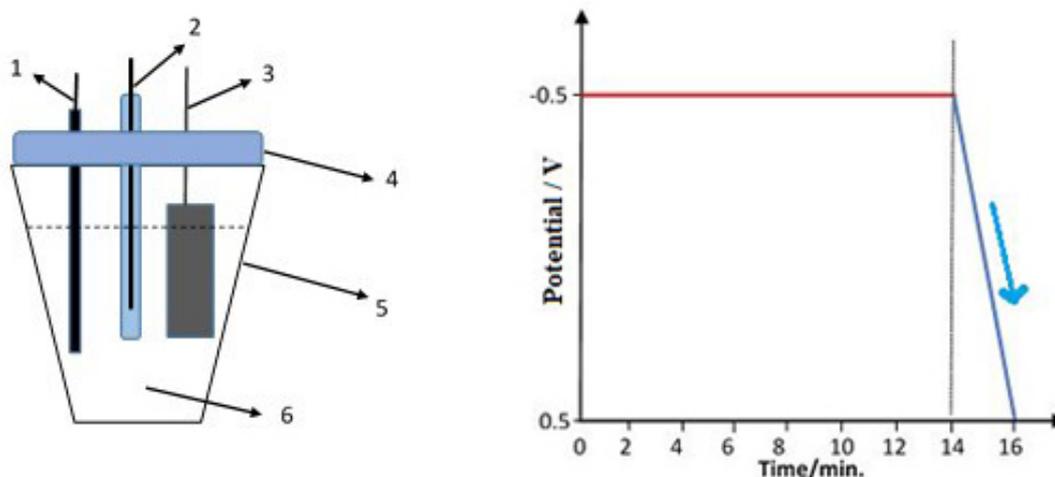


Figura 1. **a)** Esquema de una celda electroquímica; 1) Electrodo de trabajo (alambre de Pt), 2) electrodo de referencia (Ag / AgCl, 3 mol/L KCl), 3) contraelectrodo (lámina de Pt), 4) tapa de la celda, 5) celda electroquímica, 6) 10 mL de la muestra. **b)** Variación del potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. eje y: potencial / V vs Ag / AgCl, eje x: tiempo / min.

Paso 4) Los electrodos se lavaron con agua destilada, se colocaron en otra celda electroquímica que tenía 10 mL de solución de H_2SO_4 0,1 mol/L, y el potencial se barrió entre $-0,50$ y $+0,50$ V como se ve en la Figura 1b (línea inclinada hacia abajo durante 2 minutos.) Los datos de corriente vs. los potenciales para este paso se presentan en la Figura 2a, que se asemeja a la excelente vista de la montaña más alta de Turquía, el Monte Ararat, (Ağrı Dağı), (Figura 2b).

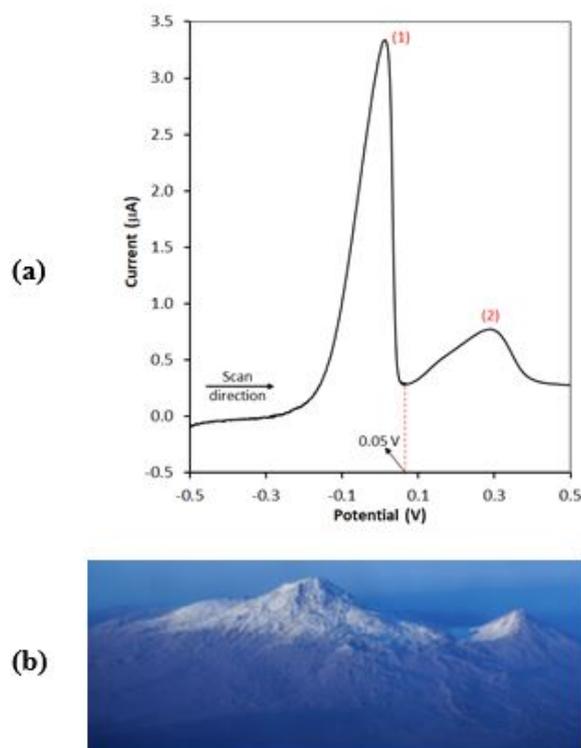


Figura 2. a) El barrido del potencial del electrodo de trabajo en función de la corriente en una solución de H_2SO_4 0,1 mol/L después de mantenerlo constante a un potencial de $-0,50$ V en 10 mL de muestra de aguas residuales como se ve en la Figura 1b (línea horizontal). eje y: corriente/ μA , eje x: potencial / V vs Ag / AgCl, b) Una vista de los picos Great y Little Ararat.

Paso 5) Se tomaron otros 10 mL de la muestra preparada en el *paso 1* y los procedimientos explicados en los pasos 2 y 3 se replicaron en ese orden. Los electrodos se lavaron con agua destilada y se colocaron en 10 mL de solución de H_2SO_4 0,1 mol/L. Luego, el potencial del electrodo de trabajo se mantuvo constante a $+0,05$ V durante 14 min. Se considera que 14 minutos son suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

Paso 6) Después de realizar el *paso 5*, la solución en la celda electroquímica se colocó en un horno adecuado para evaporarla a 150°C hasta obtener un sólido seco.

Paso 7) Se añadieron 5 mL de solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) al sólido obtenido en el paso 6 y se agitó para disolverlo. Se sabe que 1 mL de solución de EDTA es equivalente a 3,85 mg/mL de BaCO_3 . Luego, el pH de la solución se ajustó a 10,0. El exceso de EDTA se tituló con una solución estándar de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,0010 mol/L y se observó que se consumieron 95,60 mL de solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para el punto final.

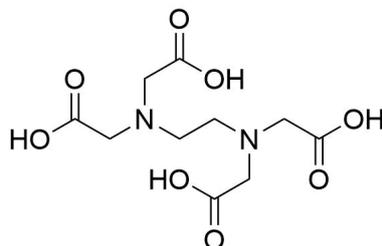


Figura 3. Estructura química del EDTA (H_4Y).

- En agua saturada con H_2S , la concentración de equilibrio del $[H_2S]$ es 0,1 mol/L.
- $K_{sp}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Reacción	E°/V (a 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	-0,83
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1 ¿Cuál de las siguientes opciones representa lo que se muestra con respecto al pico 1 y el pico 2 en la Figura 2a, respectivamente? En la hoja de respuestas, **marca** la casilla correcta 5.0pt

9.2 ¿Indique cuál de las siguientes observaciones son las esperadas si el potencial se aplica como $-1,2$ V en lugar de $-0,5$ V en el primer paso (línea horizontal) en la Figura 1b? En la hoja de respuestas, **marca** la casilla correcta. 5.0pt

9.3 **Calcula** la velocidad de barrido de los datos presentados en la Figura 2a en mV/s a 298 K. 8.0pt

El potencial de la siguiente celda se mide como 0,437 V.

Pt, H_2 (0,92 bar) | HCl ($1,50 \times 10^{-2}$ mol/L), AgCl (sat) | Ag

9.4 **Calcula** el valor de potencial de electrodo estándar (V) de la semicelda de $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$ a 298 K. 16.0pt
Nota: debes mostrar todos tus cálculos



Q9-4

Spanish Venezuela (Venezuela)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 9.5 | ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es el propósito principal del <i>paso 5</i> en este análisis? En la hoja de respuestas, marca la casilla correcta | 5.0pt |
| 9.6 | Escribe las ecuaciones iónicas para el acomplejamiento y la reacción de titulación por retroceso del <i>paso 7</i> en la hoja de respuestas. | 6.0pt |
| 9.7 | Calcula la concentración del Ni^{2+} , en <i>mg/L</i> , en las aguas residuales de la fábrica. <i>Nota:</i> debes mostrar todos tus cálculos. | 25.0pt |
| 9.8 | Calcula el valor de pH mínimo para comenzar la precipitación de iones Ni^{2+} en la solución obtenida en el <i>paso 5</i> al pasar gas de H_2S saturado en la solución hasta la saturación. Si no pudiste resolver la pregunta 9.7 , usa <i>20 mg/L</i> como la concentración de la muestra de Ni^{2+} para esta pregunta. <i>Nota:</i> debes mostrar todos tus cálculos. | 30.0pt |



Cuantificación de iones metálicos pesados

9.1 (5.0 pt)

- Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: reducción electroquímica de Cu
- Pico 1: reducción electroquímica de Cu / Pico 2: reducción electroquímica de Ni
- Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- Pico 1: oxidación electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- Pico 1: oxidación electroquímica de Cu / Pico 2: oxidación electroquímica de Ni

9.2 (5.0 pt)

- Evolución de NO
- Evolución de NO₂
- Evolución de nitrógeno
- Evolución de oxígeno
- Evolución de hidrógeno

9.3 (8.0 pt)

Muestre todos sus cálculos

Velocidad de barrido=..... mV/s



9.4 (16.0 pt)

Muestre todos sus cálculos

Potencial estándar del electrodo=.....V

9.5 (5.0 pt)

- Modificación del alambre de Pt con película de aleación de Ni-Cu
- Modificación del alambre de Pt con película de Ni
- Remoción electroquímica de Cu y Ni de un alambre de Pt modificado con Cu-Ni a la solución
- Remoción electroquímica de Cu de un alambre de Pt modificado con Cu-Ni a la solución
- Remoción electroquímica de Ni de un alambre de Pt modificado con Cu-Ni a la solución

9.6 (6.0 pt)

Acomplejamiento

Titulación por retroceso



9.7 (25.0 pt)

Muestre todos sus cálculos

Concentración de Ni^{2+} : mg/l:



9.8 (30.0 pt)

Muestre todos sus cálculos

Valor mínimo de pH: